

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 000 971 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int. Cl.⁷: **C08L 19/00**, C08K 3/00,
C08J 3/21

(21) Anmeldenummer: 99120967.7

(22) Anmeldetag: 03.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 16.11.1998 DE 19852648

(71) Anmelder:
Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Scholl, Thomas, Dr.**
51469 Bergisch Gladbach (DE)
• **Trimbach, Jürgen**
50859 Köln (DE)

(54) **Carboxylgruppen-haltige Lösungskautschuke enthaltende Kautschukmischungen**

(57) Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, die u.a. Carboxylgruppen-haltige Lösungskautschuke und Füllstoffe enthalten, eignen sich insbesondere zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßbrutschfestigkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen.

EP 1 000 971 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Carboxylgruppen-haltige Lösungskautschuke und Füllstoffe enthaltende Kautschukmischungen, die Herstellung solcher Kautschukmischungen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die insbesondere zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, besonders bevorzugt zur Herstellung von Reifen dienen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen.

[0002] Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke, besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glasktemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5.227.425 die Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kieselsäure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie in EP-A 334 042 beschrieben, mit Dimethylaminopropyl-acrylamid, oder, wie in EP-A 447.066 beschrieben, mit Silylthern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war u.a. eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Lösungs-Kautschuke mit einem deutlich höheren Gehalt an wirkungsvollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung herzustellen.

[0003] Ein Verfahren zur Herstellung von Carboxylgruppen-haltigen (3,9 bis 8,9 Gew.-%) Lösungs-Polybutadien-Kautschuken wird u.a. in DE-OS 2.653.144 beschrieben.

[0004] Diese Kautschuke eignen sich jedoch wegen ihrer zu geringen Festigkeit und ihren zu geringen Spannungswerten nicht als Hauptkomponente in Reifenlaufflächen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mischungen Carboxylgruppenhaltiger Lösungskautschuke zu Verfügung zu stellen, aus denen sich Reifen mit verbesserter Naßrutschfestigkeit, niedrigerem Rollwiderstand sowie hoher mechanischer Festigkeit und verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen, bestehend aus mindestens einem Kautschuk und 10 bis 500 Gew.-Teilen, bevorzugt 20 bis 200 Gew.-Teilen eines Füllstoffs, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, wobei der Kautschuk durch Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren mit Diolefinen in Lösung und Einführung von Carboxylgruppen hergestellt wurde, dieser Kautschuk 0,1 bis 3 Gew.-% an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salze, einen Gehalt an einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren von 5 bis 40 Gew.-% sowie einen Gehalt an Diolefinen von 60 bis 95 Gew.-% besitzt, und wobei der Gehalt an 1,2-gebundenen Diolefinen (Vinylgehalt) 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den eingesetzten Lösungskautschuk, beträgt.

[0007] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Kautschukmischungen, deren Kautschukbestandteil einen Gehalt an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salzen von 0,2 bis 2,5 Gew.-% besitzt, einen Gehalt an einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren von 5 bis 30 Gew.-% sowie einen Gehalt an Diolefinen von 95 bis 70 Gew.-% hat, wobei der Gehalt an 1,2-gebundenen Diolefinen (Vinylgehalt) im Bereich von 5 bis 55 Gew.-% liegt.

[0008] Als vinylaromatische Monomere, die für die Polymerisation eingesetzt werden können, seien beispielsweise genannt Styrol, o-, m- und p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und/oder Divinylnaphthalin. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

[0009] Als Diolefine dienen erfindungsgemäß zur Polymerisation 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-Butadien und/oder 1,3-Hexadien. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und Isopren eingesetzt.

[0010] Die erfindungsgemäß in die Kautschukmischungen einzusetzenden Kautschuke auf Basis von vinylaromatischen Monomeren und Diolefinen mit einem Gehalt von 0,1 bis 3 Gew.-% gebundenen Carboxylgruppen besitzen mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50.000 bis 2.000.000, bevorzugt 100.000 bis 1.000.000, und Glasktemperaturen von -50°C bis +20°C, bevorzugt -40°C bis 0°C, sowie Mooney-Viskositäten ML 1+4 (100°C) von 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150.

[0011] Neben den Carbonsäuregruppen bzw. deren Salze können die erfindungsgemäßen Kautschuke auch weitere bekannte funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid- oder Sulfonsäuregruppen tragen.

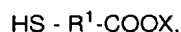
[0012] Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Kautschuke erfolgt durch anionische Lösungspolymerisation, d.h. mittels eines Katalysators auf Alkalimetallbasis, z.B. n-Butyllithium, in einem inerten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel. Zusätzlich können die bekannten Randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden. Derartige anionische Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, Seite 73-74, 92-94 und in Houben-Weyl, *Methoden der Organische Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, Seite 114 - 134 beschrieben.

[0013] Die Carboxylgruppen können in den Kautschuk eingeführt werden dadurch, daß man entweder metallierten

· Lösungskautschuken Carboxyl-liefernde Verbindungen, beispielsweise CO_2 , zusetzt oder indem man in einer nachgeschalteten Reaktion den fertigen Kautschuk mit Carboxylgruppen-haltigen Verbindungen, beispielsweise Carboxylgruppen-haltigen Mercaptanen behandelt.

[0014] · Die Bestimmung des Carboxylgruppengehalts kann nach bekannten Methoden, wie z.B. Titration der freien Säure, Spektroskopie oder Elementaranalyse erfolgen.

[0015] Bevorzugt erfolgt die Einführung der Carboxylgruppen in den Kautschuk nach erfolgter Polymerisation der eingesetzten Monomere in Lösung durch Umsetzung der erhaltenen Polymerisate, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern, mit Carboxylmercaptanen der Formel



worin

R^1 für eine lineare, verzweigte oder cyclische $\text{C}_1 - \text{C}_{36}$ Alkylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 3 weiteren Carboxylgruppen substituiert sein kann, oder durch Stickstoff-, Sauerstoff oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, und

X für Wasserstoff oder für ein Metall- oder ein, gegebenenfalls mit $\text{C}_1 - \text{C}_{36}$ -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituiertes Ammoniumion steht.

[0016] Bevorzugte Carboxylmercaptane sind Thioglykolsäure, 2-Mercaptopropionsäure (Thiomilchsäure), 3-Mercaptopropionsäure, 4-Mercaptobuttersäure, Mercaptoundecansäure, Mercaptooctadecansäure, 2-Mercaptobernsteinsäure sowie deren Alkali- und Erdalkali oder Ammoniumsalze. Besonders bevorzugt werden 2- und 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure und 2-Mercaptobernsteinsäure sowie deren Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Ammoniumsalze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird 3-Mercaptopropionsäure sowie deren Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium oder Ammonium-, Ethylammonium-, Diethylammonium-, Triethylammonium, Stearylammionium- und Cyclohexylammoniumsalze.

[0017] Im allgemeinen führt man die Reaktion der Carboxylmercaptane mit den Lösungskautschuken in einem Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol und/oder Toluol, durch bei Temperaturen von 40 bis 150°C in Gegenwart von Radikalstartern, z.B. Peroxiden, insbesondere Acylperoxiden, wie Dilauroylperoxid und Dibenzoylperoxid, und Ketalperoxiden, wie Di-tert. butylperoxi-trimethylcyclohexan, ferner Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril, Benzpinakolsilylthern oder in Gegenwart von Photoinitiatoren und sichtbarem oder UV-Licht.

[0018] Die Menge an einzusetzenden Carboxylmercaptanen richtet sich nach dem gewünschten Gehalt an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salzen in dem in die Kautschukmischungen einzusetzenden Lösungskautschuk.

[0019] Die Carbonsäuresalze können auch nach der Einführung der Carbonsäuregruppe in den Kautschuk durch deren Neutralisation hergestellt werden.

[0020] Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen alle bekannten in der Kautschukindustrie verwendeten Füllstoffe in Betracht, diese umfassend sowohl aktive als auch inaktive Füllstoffe.

[0021] Zu erwähnen sind:

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 - 1000, vorzugsweise 20-400 m^2/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10-400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen;
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkaisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20-400 m^2/g und Primärteilchendurchmessern von 10-400 nm;
- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure;
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikrogaskugeln;
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid;
- Metallecarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat;
- Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid;
- Ruße. Die herbei zu verwendenden Russe sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 - 200 m^2/g , z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße;
- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

[0022] Bevorzugt werden als Füllstoffe eingesetzt hochdisperse Kieselsäuren und/oder Ruße.

[0023] Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Russen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Russen bei 0,05 bis 20 bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

[0024] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können neben den erwähnten Carboxylgruppen-haltigen Lösungskautschuken noch andere Kautschuke enthalten, wie Naturkautschuk als auch andere Synthesekautschuke.

[0025] Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

- BR - Polybutadien
- ABR - Butadien/Acrylsäure-C1-4-alkylester-Copolymer
- CR Polychloropren
- IR - Polyisopren
- SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 20-50 Gew. %
- IIR - Isobutylen/Isopren-Copolymerisate
- NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-40 Gew. %
- HNBR - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk
- EPDM - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen, die oberflächenmodifizierte Füllstoffe enthalten, sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasatemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylethern oder anderen funktionellen Gruppen nach EP-A 447.066 modifiziert sein können, Polybutadienkautschuk mit hohem 1,4-cis-Gehalt (>90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wurde, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von bis zu 75 % sowie deren Mischungen von Interesse.

[0026] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen noch andere Kautschukhilfsmittel enthalten, die beispielsweise der Vernetzung der aus den Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate dienen, oder die die physikalischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellten Vulkanisate für deren speziellen Einsatzzweck verbessern.

[0027] Als Vernetzergentien werden insbesondere Schwefel oder Schwefel-liefernde Verbindungen eingesetzt. Darüber hinaus können, wie erwähnt, die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weitere Hilfsmittel, wie die bekannten Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, enthalten.

[0028] Die erfindungsgemäßen Kautschukhilfsmittel werden in den üblichen, bekannten Mengen eingesetzt, wobei sich die eingesetzte Menge nach dem späteren Verwendungszweck der Kautschukmischungen richtet. Üblich sind beispielsweise Mengen an Kautschukhilfsmitteln im Bereich von 2 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

[0029] Wie zuvor erwähnt, können den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen neben dem Carboxylgruppen-haltigen Lösungskautschuk noch zusätzliche Kautschuke zugemischt werden. Deren Menge liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 70, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen.

[0030] Für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, die mit hochaktiven Kieselsäuren gefüllt sind, ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(trialkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie sie in DE 2.141.159 und DE 2.255.577 beschrieben sind. Darüber hinaus kommen in Frage oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether entsprechend der Beschreibung in DE 4.435.311 und EP 670.347. Außerdem sind einzusetzen Mercaptoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercaptopropyltriethoxisilan und Thiocyanatoalkylsilylether (siehe DE 19.544.469) sowie aminogruppenhaltige Silylether, wie z.B. 3-Aminopropyltriethoxisilan und N-Oleyl-N-propyltrimethoxisilan. Die Füllstoffaktivatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, d.h. in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk.

[0031] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können z.B. hergestellt werden durch Abmischung der Carboxylgruppen-haltigen Lösungskautschuke mit den entsprechenden Füllstoffen in geeigneten Mischapparaturen, wie Knetern, Walzen oder Extrudern.

[0032] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen hergestellt, indem man zunächst die Polymerisation der genannten Monomeren in Lösung vornimmt, die Carboxylgruppen in den Lösungskautschuk einführt und nach Beendigung der Polymerisation und der Einführung der Carboxylgruppen den im entsprechenden

Lösungsmittel vorliegenden Lösungskautschuk mit den entsprechenden Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Kautschuken und weiteren Kautschukhilfsmitteln in den entsprechenden Mengen vermischt und während oder nach dem Mischvorgang das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 50 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt. Bevorzugt werden auf diese Weise kieselensäure-, silikat- und/oder rußgefüllte Mischungen der carboxylgruppenhaltigen Kautschuke hergestellt, mit Gehalten an Füllstoff zwischen 10 und 150 Gew.-% Teilen bezogen auf 100 Gew.-% Teile Kautschuk.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Vulkanisaten, die wiederum für die Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, insbesondere für die Herstellung von Reifen, dienen.

Beispiele

Beispiel 1

[0034] Eine Lösung von 45 kg Lösungs-SBR-Kautschuk Buny VSL VP KA 8808 (Bayer AG, Gehalt an gebundenem Styrol 20 Gew.-%, Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien 50 Gew.-%) in 275 kg Cyclohexan wurde bei 80°C mit 0,563 kg 3-Mercaptopropionsäure und 0,045 kg Dilauroylperoxid, gelöst in 1,1 kg Cyclohexan, versetzt. Anschließend rührte man 2 Stunden bei 80°C nach. Dann setzte man 0,23 kg Stabilisator Vulkanox® 4020 (Bayer AG) und 17,12 kg aromatisches Mineralöl Mobisol K (Mobil) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man einen mit 37,5 phr Mineralöl verstreckten carboxylierten Kautschuk mit der Mooneyviskosität ML 1+4 (100°C) 38. Carboxyl-Gehalt: 0,5 Gew.-% (bezogen auf Kautschuk).

Beispiel 2

[0035] Eine Lösung von 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk, Buna VSL 5025-0 (Bayer AG, Gehalt an gebundenem Styrol 25 Gew. %, Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien 50 Gew. %) in 4 l Cyclohexan wurde bei 80°C mit 6,25 g 3-Mercaptopropionsäure und 0,25 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührte man 5 Stunden bei 80°C nach. Dann setzte man 2,5 g Stabilisator Vulkanox® 4020 (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 508 g eines farblosen Kautschuks mit der Mooneyviskosität ML 1+4 (100°C) 65. Carboxyl-Gehalt: 0,5 Gew. %.

Beispiele 3 - 7:

[0036] Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, wobei folgende Mercaptane zum Einsatz kamen:

Bsp.	Buna VSL 5025-0	Carboxylmercaptan	Radikalstarter	ML 1+4	Carboxyl-Gehalt im Endprodukt
2	500 g	3,2 g 3-Mercaptopropionsäure	0,25 g Dilauroylperoxid	61	0,27 Gew. %
3	500 g	12,5 g 3-Mercaptopropionsäure	0,5 g Dilauroylperoxid	81	1,1 Gew. %
4	500 g	25 g 3-Mercaptopropionsäure	0,5 g Dilauroylperoxid	103	2,1 Gew. %
5	500 g	25 g 2-Mercaptopropionsäure	1,5 g Dilauroylperoxid	107	2,1 Gew. %
6	500 g	12,5 g 2-Mercaptobernsteinsäure	1 g Dilauroylperoxid	85	1,5 Gew. %

Beispiel 8

Lösungs-SBR-Kautschuk mit Amminiumcarboxylat-Gruppen

[0037] Eine Lösung von 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk, Buna VSL 5025-0 (Bayer AG, Gehalt an gebundenem Styrol 25 Gew. %, Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien 50 Gew. %) in 4 l Cyclohexan wurde bei 80°C mit 6,25 g 3-Mercaptopropionsäure und 0,5 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührte man 2 Stunden bei 80°C nach. Dann

setzte man 2,5 g Stabilisator Vulkanox[®] 4020 (Bayer AG) sowie 6,94 g einer 26 %igen wässrigen Ammoniak-Lösung hinzu, rührte 10 Minuten bei 45° C nach und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 508 g eines farblosen Kautschuks mit der Mooneyviskosität ML 1+4 (100°C) 116. Carboxylgehalt: 0,5 Gew. %, wobei die Carbonsäuregruppen als Ammoniumsalze vorliegen.

Vergleichsbeispiel 9:

Herstellung eines entsprechenden carboxylierten Emulsions-SBR:

[0038] Nach dem Verfahren aus Beispiel 2 wurde eine Lösung von 500 g Emulsions-SBR Krylene 1502 (Bayer AG, Emulsions-SBR mit 23,5 Gew. % einpolymerisiertem Styrol) in 4 l Cyclohexan bei 80° C mit 6,25 g 3-Mercaptopropionsäure versetzt. Dann setzte man im Abstand von 2 Stunden dreimal jeweils 0,5 g Dilauroylperoxid hinzu. Die gesamte Reaktionsdauer betrug 8 Stunden. Anschließend wurden 2,5 g Vulkanox 4020 (Bayer AG) zugegeben und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert. Das resultierende Emulsions-SBR besaß einen Carboxylgruppengehalt von 0,4 Gew. %. Viskosität ML 1+4 (100° C): 114.

Beispiel 10:

Herstellung eines Masterbatches aus gefällter Kieselsäure und Carboxylgruppen-haltigem Lösungs-SBR-Kautschuk:

[0039] Nach dem Verfahren von Beispiel 2 setzte man 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0 in 4 l Cyclohexan bei 80°C mit 6,25 g 3-Mercaptopropionsäure und 0,25 g Dilauroylperoxid um. Reaktionsdauer: 5 Stunden. Dann setzte man unter Rühren bei 75°C 2,5 g Stabilisator Vulkanox[®] 4020 (Bayer AG), 189,5 g aromatisches Mineralöl Renopal[®] 450 (Fuchs Mineralölwerke) und 405 g hochaktive gefällte Kieselsäure Vulkasil[®] S (N₂-Oberfläche ca. 180 m²/g, Bayer AG) hinzu und rührte bis zur gleichmäßigen Verteilung bei dieser Temperatur ca. 30 Minuten nach. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Dabei wurde das Reaktionsgefäß von außen bei 75 - 80°C beheizt. Im Anschluß daran wurde der feuchte Feststoff entnommen und über ein Sieb von feinteiliger Kieselsäure abfiltriert und dann bei 65° C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1095 g eines braunen Kieselsäure/Kautschuk-Masterbatches (99,2 % der Theorie). Das Abwasser war frei von Kieselsäure.

Vergleichsbeispiel 10.a:

[0040] Es wurde wie in Beispiel 8 verfahren, wobei eine Lösung von 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk Buna VSL 5025-0 und 2,5 g Vulkanox[®] 4020 in 4 l Cyclohexan bei 75°C mit 400 g hochaktiver gefällter Kieselsäure Vulkasil[®] S gemischt wurde. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf, wobei das Reaktionsgefäß von außen mit 75-80°C beheizt wurde. Im Anschluß daran wurde der feuchte Feststoff entnommen und über ein Sieb von feinteiliger Kieselsäure abfiltriert und dann bei 65°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 596 g (66 % d. Theorie) eines inhomogenen Kieselsäure/Kautschuk-Masterbatches. Das Abwasser enthielt große Mengen (ca. 75 % der eingesetzten Menge) Kieselsäure.

Beispiel 11:

[0041] Die folgenden Substanzen wurden in einem 1,5 l Knetter (Drehzahl 60 UpM, Füllgrad 65 %, Starttemperatur 70°C, Dauer: 5 Minuten) gemischt. Anschließend wurden die Mischungen entnommen und Schwefel und Beschleuniger auf einer Walze bei 40°C Walzentemperatur zugemischt:

Mischungsbestandteile:

im 1,5 l Knetter wurden gemischt:
Lösungs-SBR Buna VSL 5025-1 (Bayer AG)
carboxylierter Emulsions-SBR gemäß
Vergleichsbeispiel 9
carbox.-Lösungs-SBR gemäß Bsp. 8
Lösungs-SBR Buna VP KA 8808 (Bayer)
carbox.-Lösungs-SBR gemäß Bsp. 1
Polybutadienkautschuk Buna CB 25
(Bayer AG)
Kieselsäure Vulkasil S (Bayer AG)
Ruß Corax N 121 (Degussa)
Stearinsäure
Zinkoxid RS (Bayer AG)
aromat. Mineralöl Enerthene 1849-1 (BP)
Alterungsschutzmittel Vulkanox 4020 (Bayer)
Bis-(triethoxisisilylpropyl)-tetrasulfid Si 69
(Degussa)
auf der Walze wurde zugemischt:
Sulfenamidbeschleuniger Vulkacit CZ (Bayer)
Guanidinbeschleuniger Vulkacit D (Bayer)
Schwefel
Mischungsviskosität ML 1+4 (100°C)
Die Mischungen werden bei 170 C vulkanisiert
Vulkanisationszeit: 20 Minuten

Vergleich 11.A	Vergleich 11.B	erfind.gem. Beispiel 11. 1	Vergleich 11.C	erfind.gem. Beispiel 11. 2
70	0	0	0	0
0	70	0	0	0
0	0	70	0	0
0	0	0	70	0
0	0	0	0	96,25
30	30	30	30	30
70	70	70	70	70
10	10	10	10	10
1	1	1	1	1
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
37,5	37,5	37,5	37,5	11,25
1	1	1	1	1
6	6	6	5,6	5,6
1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
2	2	2	2	2
1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
59	59	73	47	71

Vulkanisateigenschaften:

Spannungswert bei 100 % Dehnung (Mpa)	2,9	4,3	2,2	2,7
Spannungswert bei 300 % Dehnung (Mpa)	15	16,1	8,2	12,5
Zugfestigkeit (Mpa)	19,3	15,7	16,1	17,6
Bruchdehnung (%)	365	290	460	390
Härte bei 23°C (Shore A)	71	66	67	61
Rückprallelastizität bei 23°C (%)	49	28	40	43
Rückprallelastizität bei 70°C (%)	58	55	54	62
Differenz zwischen Rückprallelastizität bei 23° und 70° C	9	27	14	19
tan delta 0° C	0,431	0,637	0,317	0,357
tan delta 60° C	0,124	0,089	0,121	0,072
Abrieb (DIN 53 516)	90	68	103	68

[0042] Die Prüfergebnisse belegen das deutlich überlegene dynamische Dämpfungsverhalten (höhere Dämpfung bei 0°C für bessere Naßrutschfestigkeit, geringere dynamische Dämpfung bei 60°C für geringeren Rollwiderstand von Kfz-Reifen, gemessen als Rückprallelastizität) gegenüber dem unmodifizierten Lösungs-SBR und insbesondere

gegenüber carboxylierten Emulsions-SBR-Kautschuk sowie das verbesserte Abriebverhalten gegenüber dem unmodifizierten Lösungskautschuk.

Beispiel 12:

[0043] Die folgenden Substanzen wurden in einem 1,5 l Knetter (Drehzahl 60 UpM, Füllgrad 65 %, Starttemperatur 70°C, Dauer: 5 Minuten) gemischt. Anschließend wurden die Mischungen entnommen und Schwefel und Beschleuniger auf einer Walze bei 40°C Walzentemperatur zugemischt:

Mischungsbestandteile:	Vergleich 12.A	Beispiel 12.1	Beispiel 12.2
im 1,5 l Knetter wurden gemischt:			
Lösungs-SBR Buna VSL 5025-1 (Bayer AG)	60	0	0
carbox.-Lösungs-SBR gemäß Bsp. 2	0	60	0
carbox.-Lösungs-SBR gemäß Bsp. 3	0	0	60
Polybutadienkautschuk Buna CB 25 (Bayer AG)	40	40	40
Kieselsäure Vulkasil S (Bayer AG)	70	70	70
Ruß Corax N 121 (Degussa)	10	10	10
Stearinsäure	1	1	1
Zinkoxid RS (Bayer AG)	2,5	2,5	2,5
aromat. Mineralöl Enerthene 1849-1 (BP)	37,5	37,5	37,5
Alterungsschutzmittel Vulkanox 4020 (Bayer)	1	1	1
Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid Si 69 (Degussa)	6	6	6
auf der Walze wurde zugemischt:			
Sulfenamidbeschleuniger Vulkacit CZ (Bayer)	1,8	1,8	1,8
Guanidinbeschleuniger Vulkacit D (Bayer)	2	2	2
Schwefel	1,5	1,5	1,5
Mischungviskosität ML 1+4 (100°C)	49	68	63
die Mischungen wurden anschließend bei 170°C vulkanisiert.			
Vulkanisationszeiten:	20	20	20 Min.
Vulkanisateigenschaften:			
Spannungswert bei 100% Dehnung (Mpa)	2,8	3,7	2,9
Spannungswert bei 300 % Dehnung (Mpa)	10,8	14,4	12,7
Zugfestigkeit (Mpa)	15,6	16,8	18,3
Bruchdehnung (%)	390	340	390
Härte bei 23°C (Shore A)	69	68	66
Rückprallelastizität bei 23°C (%)	35	33	34
Rückprallelastizität bei 70°C (%)	52	55	55
Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei 23° und 70° C	17	22	21
Abrieb (DIN 53 516)	68	52	58

[0044] Die Prüfergebnisse belegen das verbesserte mechanische Eigenschaftsniveau der erfindungsgemäßen

Kautschukmischungen, insbesondere höhere Spannungswerte bei 100 % bzw. 300 % Dehnung, höhere Zugfestigkeit, das überlegene dynamische Dämpfungsverhalten (höhere Dämpfung bei 0°C für bessere Naßrutschfestigkeit, geringere dynamische Dämpfung bei 60°C für geringeren Rollwiderstand von Kfz-Reifen, gemessen als Rückprallelastizität) sowie das verbesserte Abriebverhalten.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen bestehend aus mindestens einem Kautschuk und 10 bis 500 Gew.-Teilen eines Füllstoffs, bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, wobei der Kautschuk durch Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren mit Diolefinen in Lösung und Einführung von Carboxylgruppen hergestellt wurde, dieser Kautschuk 0,1 bis 3 Gew.-% an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salzen, einen Gehalt an einpolymerisiertem vinylaromatischen Monomeren von 5 bis 40 Gew. % sowie einen Gehalt an Diolefinen von 60 bis 95 Gew. % besitzt, und wobei der Gehalt an 1,2-gebundenen Diolefinen (Vinylgehalt) 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den eingesetzten Lösungskautschuk, beträgt.
2. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischungen 20 bis 200 Gew.-Teile eines Füllstoffs, bezogen auf 100 Gew.-Teile an Kautschuk, enthalten.
3. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschuke einen Gehalt an gebundenen Carboxylgruppen oder deren Salze von 0,2 bis 2,5 Gew.-% besitzen.
4. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschuke einen Gehalt an einpolymerisierten vinylaromatischen Monomeren von 5 bis 30 Gew.-% sowie einen Gehalt an Diolefinen von 95 bis 70 Gew.-% besitzen und wobei der Gehalt an 1,2-gebundenen Diolefinen (Vinylgehalt) 5 bis 55 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Polymerisation der Monomere des Anspruchs 1 in Lösung vornimmt, die Carboxylgruppen oder deren Salze in den Lösungskautschuk einführt und nach Beendigung der Polymerisation und der Einführung der Carboxylgruppen oder deren Salze den in entsprechenden Lösungsmitteln vorliegenden Lösungskautschuk mit den Füllstoffen in den in Anspruch 1 angegebenen Mengen vermischt und während oder nach dem Mischvorgang das Lösungsmittel mit heißem Wasser und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 50 bis 200°C, gegebenenfalls unter Vakuum, entfernt.
6. Verwendung der Kautschukmischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von hochverstärkten Kautschuk-Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 0967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 1 179 252 A (INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER) 28. Januar 1970 (1970-01-28) * Seite 1, Zeile 45 - Seite 2, Zeile 38; Ansprüche; Beispiele *	1-4	C08L19/00 C08K3/00 C08J3/21
X	US 4 412 031 A (KITAHARA SHIZUO ET AL) 25. Oktober 1983 (1983-10-25) * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele * * Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 7 * * Spalte 1, Zeile 36 - Zeile 55 *	1-6	
X	US 5 250 630 A (OSHIMA NOBUMITSU ET AL) 5. Oktober 1993 (1993-10-05) * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele *	1-6	
D,A	DE 26 53 144 A (BAYER AG) 24. Mai 1978 (1978-05-24) * Seite 8; Beispiele *	1-6	
A	GB 933 749 A (PHILLIPS PETROLEUM CO.) 14. August 1963 (1963-08-14) * Ansprüche; Beispiele *	5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08K C08L C08C
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Februar 2000	Prüfer Mettler, R-M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur</p> <p>T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

LPO-FOI/M 1503 03:42 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 0967

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1179252 A	28-01-1970	FR 1521899 A NL 6706258 A	26-07-1968 06-11-1967
US 4412031 A	25-10-1983	KEINE	
US 5250630 A	05-10-1993	JP 4011501 A	16-01-1992
DE 2653144 A	24-05-1978	BE 861051 A CA 1121099 A ES 464360 A FR 2371467 A GB 1575115 A IT 1091794 B JP 1243751 C JP 53065387 A JP 59014482 B NL 7712805 A	22-05-1978 30-03-1982 01-09-1978 16-06-1978 17-09-1980 06-07-1985 14-12-1984 10-06-1978 04-04-1984 25-05-1978
GB 933749 A		DE 1470920 A FR 1318385 A	27-03-1969 15-05-1963

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82